

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale**  
**15 novembre 2001 (15.11.2001)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 01/85324 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01F 17/00**

**(81) États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**(21) Numéro de la demande internationale :**

PCT/FR01/01399

**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(22) Date de dépôt international :** 9 mai 2001 (09.05.2001)

**(25) Langue de dépôt :**

français

**(26) Langue de publication :**

français

**(30) Données relatives à la priorité :**

00/05957 10 mai 2000 (10.05.2000) FR

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :** RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

**(72) Inventeur; et**

**(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :** CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600 Eaubonne (FR).

**(74) Mandataire :** MONCHENY, Michel; Cabinet Lavoix, 2, place d'Etienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(54) Title: SURFACTANTS FORMED BY SURFACE-MODIFIED MINERAL NANOPARTICLES**

**(54) Titre : AGENTS TENSIOACTIFS FORMÉS PAR DES NANOParticules MINERALES DE SURFACE MODIFIÉE**

**WO 01/85324 A1**

**(57) Abstract:** The invention concerns a surfactant formed by at least a particle with nanometric dimensions based on a metal oxide, hydroxide and/or oxy hydroxide, at the surface of which are bound hydrophobic organic chains, the bonds between said chains and said particle surface being non-homogeneously distributed on said surface, such that the resulting modified surface particle has an actual amphiphilic character. The invention also concerns emulsifying compositions comprising surface-modified particles with nanometric dimensions which can be said type of surfactants, and methods for preparing said emulsifying compositions.

**(57) Abrégé :** La présente invention concerne un agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface de laquelle sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, les liaisons entre lesdites chaînes et la surface de ladite particule étant réparties de façon non homogène sur ladite surface, de telle sorte que la particule de surface ainsi modifiée possède un caractère amphiphile effectif. L'invention concerne également des compositions émulsifiantes comprenant des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée qui peuvent être des agents tensioactifs du type précité, ainsi que le procédé de préparation de telles compositions émulsifiantes.

## AGENTS TENSIOACTIFS FORMES PAR DES NANOPARTICULES MINERALES DE SURFACE MODIFIEE

5 La présente invention a trait à des compositions émulsifiantes comprenant des agents tensioactifs formés de particules solides de surface modifiée, auxdits agents tensioactifs, ainsi qu'à des procédés de préparation de telles compositions.

10 Les agents tensioactifs actuellement connus sont généralement des molécules ou des macromolécules à caractère amphiphile, c'est à dire possédant d'une part une région hydrophile et d'autre part une région hydrophobe. Cette structure particulière induit une orientation de ces molécules lorsqu'elles sont présentes à des interfaces de type liquide/liquide, liquide/gaz ou liquide/solide.

15 En d'autres termes, les agents tensioactifs peuvent s'adsorber à ces interfaces. Cette adsorption provoque un abaissement de la tension interfaciale  $\gamma$  et permet ainsi de diminuer l'énergie libre des systèmes qui contiennent une aire interfaciale importante, ce qui induit leur stabilisation (mousses, émulsions...). Le terme tensioactif provient de cette diminution de la tension 20 interfaciale qu'engendre le phénomène d'orientation des molécules.

Typiquement, un agent tensioactif est une molécule constituée d'un 25 ou plusieurs groupement(s) hydrophile(s) ionique(s) ou non ioniques et d'une ou plusieurs chaîne(s) hydrophobe(s), le plus souvent hydrocarbonée(s). C'est la nature exacte de ces deux groupements qui détermine les propriétés tensioactives de la molécule obtenue.

Il est donc à souligner que la structure d'un agent tensioactif moléculaire est généralement relativement figée. De ce fait, il est difficile, dans le cas général, de conférer à un agent tensioactif d'autres propriétés que des propriétés liées à son caractère amphiphile.

Par ailleurs, on observe souvent lors de certaines étapes de concentrations (séchages...) de formulations mettant en œuvre des tensioactifs moléculaires, une ségrégation parasite indésirable de ces agents, liée à leur caractère moléculaire.

5 De façon à surmonter ces difficultés, on a tenté de développer au cours des dernières années des particules solides présentant à la fois un caractère macroscopique et un caractère amphiphile. Ces particules, parfois désignées par le terme "Janus", par référence au dieu latin aux deux visages tournés vers le passé et le futur, présentent, à la manière d'un tensioactif 10 moléculaire, une face hydrophobe et une face hydrophile. Pour plus de détails au sujet de ces solides particuliers, on pourra notamment se reporter à l'article de De Gennes et al. "Nanoparticules and Dendrimers: hopes and illusions", dans Croat. Chem. Acta, 1998, volume 71(4), pages 833-836.

15 En effet, un des avantages de ces particules solides est que, de par leur caractère macroscopique, elles présentent une mobilité réduite par rapport aux agents tensioactifs moléculaires usuels.

Toutefois, si ces particules à caractère amphiphile se comportent effectivement de façon particulière à des interfaces de type eau/huile, on ne saurait cependant considérer qu'elles peuvent se substituer aux tensioactifs 20 moléculaires classiques. A ce sujet, il est en particulier à souligner que ces particules ne peuvent par exemple pas être mises en œuvre à titre d'agents émulsifiants, notamment en raison de leur taille importante et de leur caractère amphiphile peu marqué.,.

Or, grâce aux travaux des inventeurs, il a maintenant été découvert 25 qu'il est possible de modifier la surface d'une particule solide de dimensions nanométriques par des chaînes organiques à caractère hydrophobes de façon à obtenir une structure solide de faible dimension et possédant un caractère amphiphile suffisamment prononcé pour assurer un rôle d'agent émulsifiant.

Sur la base de cette découverte, un premier but de la présente invention est de fournir des compositions comprenant des agents tensioactifs possédant, en plus d'un caractère émulsifiant marqué, des propriétés physiques et/ou chimiques intéressantes, non liées à ce caractère amphiphile.

L'invention a également pour but de fournir des compositions comprenant des agents tensioactifs possédant une dimension suffisante leur conférant une mobilité réduite, et susceptible néanmoins de se substituer aux tensioactifs moléculaires classiques, au moins dans certaines applications, et en particulier dans des processus d'émulsification.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions émulsifiantes à base d'agents tensioactifs à caractère solide pouvant remplacer de façon avantageuse les compositions émulsifiantes généralement mises en œuvre, par exemple pour la réalisation d'émulsions, d'émulsions inverses ou d'émulsions multiples, en assurant une stabilisation suffisante de l'émulsion tout en bénéficiant par ailleurs de la nature solide et des propriétés physico-chimiques des agents tensioactifs mis en œuvre.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition émulsifiante comprenant des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, ladite composition possédant spécifiquement un caractère émulsifiant tel qu'elle permet de réaliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau stabilisée, caractérisée par une teneur en phase dispersée supérieure ou égale à 20%, de préférence supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40%, et où la taille moyenne des gouttes formant la phase dispersée est inférieure ou égale à 5 microns, et de préférence inférieure ou égale à 3 microns.

Par le terme d'émulsion "stabilisée", on entend, au sens de la présente invention, une émulsion de type eau dans l'huile (émulsion inverse) ou

huile dans l'eau (émulsion directe) dont la structure reste stable après soumission à une centrifugation conduite à une vitesse supérieure ou égale à 4000 tours par minutes et pendant une durée d'au moins vingt minutes.

Dans la plupart des cas, les compositions émulsifiantes de la présente invention possèdent un caractère émulsifiant suffisant pour permettre de réaliser des émulsions stabilisées de type eau dans l'huile (émulsions inverses) caractérisées par des teneurs en phase aqueuse supérieure ou égale à 40%, et dans lesquelles la taille moyenne des gouttes de la phase dispersée est au plus de 5 microns.

De façon préférentielle, les particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique présentes dans les compositions émulsifiantes de la présente invention, à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, sont telles que, à la surface de la plupart de ces particules, les liaisons entre lesdites chaînes et la surface sont reparties de façon non homogène, de telle sorte que chacune des particules de surface ainsi modifiée possède un caractère amphiphile effectif, c'est à dire que, lorsqu'elle est placée dans un milieu biphasique eau/huile tel qu'un milieu biphasique de type eau/acétate d'éthyle, eau/hexane, ou eau/octanol, ladite particule se localise spécifiquement à l'interface entre les deux phases en présence. Ce caractère amphiphile peut notamment être mis en évidence en utilisant un test du type de celui décrit par Nakahama et al. dans *Langmuir*, volume 16, pp. 7882-7886 (2000).

Les agents tensioactifs formés par de telles particules de dimensions nanométriques de surface modifiées par des chaînes organiques à caractère hydrophobe, reparties de façon non homogène sur la surface, de telle sorte que la particule de surface modifiée possède un caractère amphiphile effectif, sont nouveaux et constituent, selon un aspect particulier, un autre objet de la présente invention.

Sans vouloir être lié à aucune théorie particulière, il semble que le caractère amphiphile effectif des agents tensioactifs présents dans les compositions de la présente invention s'explique par le fait que ces agents possèdent une structure comprenant spécifiquement une zone (1) à caractère globalement hydrophile, au moins partiellement due au caractère hydrophile de la surface de la particule, et une zone (2) à caractère globalement hydrophobe, due à la présence des chaîne à caractère hydrophobe.

Par le terme de "particule de dimensions nanométriques", on entend, au sens de la présente invention, une particule isotrope ou anisotrope dont la 10 ou les dimension(s) caractéristique(s) moyenne(s) est ou sont comprise(s) entre 2 et 100 nm.

Avantageusement, les particules de dimensions nanométriques de l'invention sont de morphologie isotrope ou sphérique. De plus, le diamètre moyen des particule de dimensions nanométriques présente au sein des 15 compositions de l'invention est avantageusement compris entre 3 et 40 nm, et de préférence entre 4 et 20 nm.

Par ailleurs, lesdites particules de dimensions nanométriques sont spécifiquement des particules à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique. Avantageusement, elle sont à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde d'au moins un métal choisi parmi le cérium, l'aluminium, le titane ou le silicium.

En outre, et quel que soit le composé entrant dans leur constitution, les particule présentes au sein des compositions de l'invention possèdent spécifiquement, de façon intrinsèque, une surface à caractère hydrophile. Ce 25 caractère hydrophile est généralement assuré par la présence, à la surface de la particule, de groupements chimiques hydrophiles. Ces groupements peuvent être neutres (-OH, COOH, PO<sub>4</sub>H, par exemple) ou de préférence chargés, notamment de type -O(H)...H<sup>+</sup>, -OH...OH<sup>-</sup> ou -CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ce qui confère alors à la particule une charge superficielle non nulle.

Dans le cas de particules chargées, la valeur absolue de la charge surfacique, exprimée par rapport à la surface totale de la particule, est, en présence de la ou des chaîne(s) organique(s) liée(s), avantageusement supérieure à 5 micro-coulombs par cm<sup>2</sup>, et de préférence supérieure à 10 micro-coulombs par cm<sup>2</sup>.

Le terme de "chaîne organique à caractère hydrophobe" désigne quant à lui, de façon générale, une chaîne organique présentant une balance hydrophile/lipophile telle que ladite chaîne est soluble dans un solvant hydrophobe et moins soluble, avantageusement insoluble, dans l'eau.

De façon préférentielle, les "chaînes organiques à caractère hydrophobes" de l'invention sont des chaînes au sein desquelles les groupements chimiques de nature hydrophobes, de type chaînes alkylées par exemple, représentent au moins 10% en masse, de préférence au moins 20% en masse et avantageusement 30% en masse dans ladite chaînes. Ainsi, les chaînes organiques à caractère hydrophobes de l'invention peuvent notamment être des chaînes alkyles, ou bien encore des chaînes alkyles modifiées par la présence de groupement hydrophiles, de type éthoxyles par exemple, ces groupements de nature hydrophile ne représentant pas plus de 90% en masse et représentant avantageusement moins de 70%.

Ainsi, les chaînes organiques à caractère hydrophobe liées à la surface des particules présentes au sein des compositions de l'invention sont de façon préférentielle des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 18 atomes de carbone, ou des chaînes polyoxyéthylène-monoalkyléthers dont la chaîne alkyle comprend de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 18 atomes de carbone, et dont la partie polyoxyéthylène comprend de 1 à 10 groupements éthoxyles -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-.

Le nombre d'atomes de carbone, ainsi que le nombre de groupements éthoxyle éventuellement présents est à adapter en fonction des propriétés respectivement hydrophobes et hydrophiles recherchées pour les tensioactifs solides présents au sein des compositions de l'invention.

A ce sujet, il est à noter que le caractère hydrophile est assuré à la fois par la nature hydrophile de la surface de la particule et par les parties hydrophiles, de type groupement ethoxyle, éventuellement présentes dans les chaînes organiques liées à la particule. Le caractère hydrophobe est quant à lui assuré par les parties hydrophobes, de type chaîne alkyle, des chaînes organiques.

Quelle que soit la nature des chaînes organiques à caractère hydrophobes mises en œuvre, une de leurs caractéristiques principales est qu'elles sont spécifiquement liées par des liaisons fortes à la surface des particules de dimensions nanométriques.

Bien que la nature exacte des liaisons existant entre les chaînes organiques et la surface des particules peut varier en une assez large mesure, on considérera, au sens de l'invention, qu'il existe une liaison entre une chaîne organique et la surface d'une particule si l'énergie mise en œuvre pour solidariser la chaîne organique et ladite surface est supérieure à une énergie de liaison de type électrostatique ou liaison hydrogène.

Ainsi, selon une première variante, la liaison entre les chaînes organiques et la surface des particules est assurée par la présence, à l'une des extrémités de chacune desdites chaînes, d'un groupement ionique induisant une liaison complexante avec un des cations métalliques présents à la surface des particules. Dans ce cas, les particules présentes sont partiellement complexée par des tensioactifs moléculaires de type ionique.

Il semble que le caractère globalement hydrophobe de la zone (2) défini précédemment pour les tensioactifs solides présents dans les compositions de l'invention est alors assuré par la présence des chaînes hydrophobes des tensioactifs moléculaires mis en œuvre, le caractère au moins majoritairement hydrophile de la zone (1) étant dû quant à lui à la surface hydrophile de la particule et à la charge superficielle résiduelle éventuelle ne

participant pas à la complexation des tensioactifs moléculaires de type ionique liés à la surface.

Dans cette première variante, notamment de façon à ce que le caractère amphiphile des agents tensioactifs solides présents soit suffisamment prononcé, on préfère que moins de 90 %, avantageusement moins de 70 %, et de préférence moins de 50 % de la surface des particules soit engagée dans la complexation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobes.

De ce fait, selon cette première variante, le taux de couverture de la surface des particules, exprimé, pour chaque particule, par le rapport du nombre de têtes hydrophiles complexées à la surface de ladite particule sur la surface totale de cette particule, est spécifiquement inférieur à 4 têtes par nm<sup>2</sup>.

On préfère par ailleurs qu'au moins 2 %, avantageusement plus de 10 %, et de préférence plus de 20 % de la surface des particules soit engagé dans la complexation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobe.

Avantageusement, le taux de couverture des particules présentes est donc généralement compris entre 0,4 et 3,2 têtes hydrophiles par nm<sup>2</sup>, et de préférence entre 1 et 3,2 têtes hydrophiles par nm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, il est à noter que, notamment de façon à assurer une complexation (tensioactif moléculaire)-particule optimale, on préfère généralement mettre en œuvre selon cette première variante des particules chargées et des tensioactifs moléculaires de type ionique de charge opposée. Avantageusement, les particules chargées sont, le cas échéant, des particules de charge positive. Le groupement ionique induisant la liaison complexante est alors un groupement anionique. De préférence, ce groupement anionique est choisi parmi les groupements carboxylate, phosphate, phosphonate, ester phosphate, sulfate, sulfonate ou sulfosuccinate. Avantageusement, la ou les chaîne(s) organique(s) à caractère hydrophobe mises en œuvre dans ce cas sont des chaînes alkyles éthoxylées ou non éthoxylées comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et de 0 à 10 groupements éthoxyle. On peut également

utiliser des molécules tensioactives amphotères telles que les amines propionates, les alkyldiméthylbétaines, les dérivés d'imidazoline, les alkyl amido betaines, ou encore les alkyglycines.

La mise en œuvre de particules chargées négativement et complexées par des agents tensioactifs moléculaires de type cationique ou amphotère n'est toutefois pas exclue de l'objet de l'invention.

Selon une seconde variante, les liaisons entre les chaînes organiques et la surface des particules présentes sont des liaisons covalentes. Dans ce cas, ces liaisons covalentes sont généralement établies entre des atomes métalliques des particules et les chaînes organiques, via des atomes d'oxygène initialement présents dans un groupement métallique hydroxylé de la surface des particules.

De préférence, l'atome métallique de ces groupements métalliques hydroxylés de surface est un atome de silicium, d'aluminium, ou de titane. Dans ce cas, les particules présentes sont formées au moins partiellement d'oxyde de silicium, d'oxyhydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, ce ou ces oxyde(s) et/ou oxyhydroxyde étant au moins présent(s) en surface. Ainsi, les particules peuvent alors notamment être formées d'oxyde(s), d'hydroxyde(s) et/ou d'oxyhydroxyde(s) de nature chimique variable, possédant une couche superficielle d'oxyde de silicium d'oxyhydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, réalisée par exemple par post-traitement de surface.

Les chaînes organiques liées de façon covalente sont généralement introduites selon cette seconde variante de l'invention par condensation d'un groupement silanol SiOH sur la particule, selon la réaction générale :



où M représente Si, Al ou Ti.

Dans ce cas, le groupement silanol -SiOH provient généralement de l'hydrolyse acide, neutre, ou basique d'un groupement alcoxysilane, par exemple de l'hydrolyse acide d'un composé de type triméthoxyalkylsilane ou triéthoxyalkylsilane.

Quelle que soit la nature de l'atome métallique mis en jeu, il est à noter que la liaison covalente mise en œuvre et les moyens utilisés pour l'établir ne doivent pas être de nature à annuler ou à diminuer de façon trop importante l'hydrophilie de la surface des particules présentes. Plus précisément, on préfère, selon cette variante particulière de l'invention, que le taux de couverture de la surface des particules présentes, exprimé individuellement par le rapport du nombre de liaisons établies sur une particule rapporté à la surface totale de cette particule, soit compris entre 0,4 et 3,2 liaisons par nm<sup>2</sup>, et de préférence entre 1 et 3,2 liaisons par nm<sup>2</sup>.

De plus, les chaînes à caractère majoritairement hydrophobe mises en œuvre lorsque la liaison est de nature covalente sont généralement des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 18 atomes de carbone.

Bien que les deux types de liaisons chaînes-particules décrits ci-dessus constituent deux variantes particulièrement avantageuses l'invention, il est à souligner qu'on ne saurait limiter la portée de l'invention à ces deux variantes particulières, où les liaisons entre chaînes hydrophobes et particules sont assurées soit par liaison complexante, soit par liaison covalente.

Ainsi, les liaisons assurées entre la surface des particule et les chaînes hydrophobes présentes peuvent notamment être de nature différente au sein d'un même agent tensioactif à caractère solide selon l'invention. A côté de chaînes fixées par liaison covalente et/ou complexante peuvent ainsi coexister par exemple des chaînes hydrophobes liées de façon moins importante à la surface, notamment par liaisons électrostatiques ou par liaisons hydrogène.

Quelle que soit la nature exacte des liaisons mises en œuvre pour assurer la cohésion entre les chaînes à caractère hydrophobe et la surface des particules, on préfère que les connections entre les chaînes à caractère hydrophobe et les particules présentes au sein des compositions de l'invention soient réparties de façon non homogène sur la surface de ladite particule, de façon à définir une première zone à caractère globalement hydrophile et une seconde zone à caractère globalement hydrophobe.

Ainsi, de façon particulièrement avantageuse, les particules de surface modifiées présentes dans les compositions de l'invention sont telles qu'elle peuvent chacune être divisée par un plan de section droite en deux surfaces  $S_1$  et  $S_2$  telles que :

- (i) Chacune des surfaces  $S_1$  et  $S_2$  représente au moins 20 % de la surface totale de la particule ; et
- (ii) La densité surfacique de chaînes organiques liées à  $S_2$  est supérieure à au moins 5 fois la densité surfacique de chaînes à caractère hydrophobe liées à  $S_1$ .

Quelle que soit la structure exacte des particules qu'elles contiennent, les compositions de l'invention possèdent spécifiquement un caractère émulsifiant prononcé. Ce caractère émulsifiant marqué peut être mis en évidence par le fait qu'elles sont capables d'émulsionner des systèmes eau/huile sous la forme d'émulsions stabilisées possédant une haute teneur en phase aqueuse et une faible taille moyenne de goutte.

Ainsi, les compositions de l'invention sont généralement capables d'émulsionner sous forme d'émulsions inverses stabilisées des systèmes eau/huile, et elles peuvent notamment être utilisées dans ce cadre pour former des émulsions de type eau dans huile végétale ou eau dans huile de silicone, à haute teneur en phase aqueuse dispersée, c'est à dire présentant spécifiquement une teneur en phase aqueuse au moins égale à 40%, avantageusement supérieure ou égale à 50%, voire supérieure ou égale à 60% dans certains cas.

La mise en œuvre des compositions de l'invention pour l'émulsification de tels systèmes eau/huile sous forme d'émulsions inverses permet, sous réserve de pousser suffisamment les conditions d'émulsification, d'obtenir, pour ces émulsions inverses stabilisées, des tailles moyennes de gouttes inférieures ou égales à 5 microns. De façon surprenante, alors que des tailles moyennes de gouttes de l'ordre de 5 microns sont généralement difficilement accessibles avec des compositions émulsifiantes usuelles, les compositions de l'invention permettent dans certains cas d'obtenir des tailles inférieures ou égales à 3 microns, avantageusement inférieures à 2 microns et, de façon particulièrement avantageuse, de l'ordre du micron.

Par ailleurs, les compositions émulsifiantes de l'invention permettent généralement d'émulsionner des systèmes eau/huile sous la forme d'émulsions directes (huile dans l'eau) stabilisées possédant une teneur en phase dispersées qui peut être supérieure à 40%, de préférence supérieure à 50%, voire supérieure à 60% ou même à 70%. Sous réserve de pousser suffisamment les conditions d'émulsification, la taille des gouttes présentes au sein des émulsions directes obtenues en utilisant les compositions émulsifiantes de l'invention est généralement inférieure ou égale à 3 microns, avantageusement elle peut être inférieure ou égale à 2 microns, et de préférence inférieure ou égale à 1 micron.

Les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être à base de plusieurs type de particules de dimensions nanométriques et/ou de chaînes à caractère hydrophobe. De ce fait, elles peuvent par exemple comprendre un seul type de tensioactif à caractère solide tel que défini précédemment, mais elles peuvent également comprendre un mélange de plusieurs types de ces tensioactifs à caractère solide, et notamment des tensioactifs à caractère solide possédant des longueurs et/ou des natures de chaîne majoritairement hydrophobes différentes, ou encore un mélange de tensioactifs à caractère solide à base de particules solides de natures chimiques différentes. Dans le cadre de ce type de mélanges, on évite généralement l'association, au sein d'une même composition de tensioactifs formés de particules solides de

charges surfaciques de signes opposés, mais une telle association n'est toutefois pas exclue du cadre de la présente invention.

En fonction de la nature exacte de la particule solide et des chaînes à caractère hydrophobe mises en œuvre, les compositions émulsifiantes de la 5 présente invention peuvent être formulées de façon diverses.

Cependant, compte tenu de la spécificité des agents tensioactifs à caractère solide de la présente invention, les compositions émulsifiantes comprenant ces particules de surface modifiée se présentent avantageusement, dans le cas général, sous forme d'une émulsion de type huile dans l'eau, ou eau dans l'huile, lesdites particules de dimensions 10 nanométriques à la surface desquelles sont liées les chaînes organiques à caractère hydrophobe étant au moins partiellement localisées aux interfaces de type eau/huile de ladite émulsion. Ainsi, il peut s'agir d'émulsions stabilisées par des agents tensioactifs à caractère solides selon l'invention.

15 Préférentiellement, ces émulsions de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile possèdent un pourcentage de phase dispersée par rapport à la phase continue compris entre 2 et 45 % en volume, avantageusement compris entre 8 et 30 % en volume, et de façon particulièrement préférée entre 10 et 25 % en volume.

20 La taille moyenne des gouttes présentes au sein des compositions émulsifiantes de l'invention sous forme d'émulsions est généralement comprise entre 0,1 µm et 10 µm, et de préférence entre 0,5 µm et 3 µm, avec une répartition de ces gouttes homodisperse ou polydisperse.

25 La concentration en particules solides de surface modifiée au sein de cette émulsion peut quant à elle être caractérisée par un taux de recouvrement des gouttes de l'émulsion. Ce taux de recouvrement est défini par le rapport de la portion de la surface totale des gouttes occupée par les particules sur la surface totale développée par les gouttes de l'émulsion. Avantageusement, ce taux de recouvrement des gouttes de l'émulsion est compris entre 20 % et

100 %. De préférence, il est supérieur à 50 %, et de façon particulièrement préférée, supérieur à 80 %.

Par ailleurs, il est à noter qu'en plus des particules de type agents tensioactifs à caractère solide assurant la stabilisation aux interfaces liquide/liquide, les compositions émulsifiantes de l'invention prenant la forme d'émulsions peuvent contenir en outre des particules de surface modifiée non présents à ces interfaces, et notamment à des interfaces de type eau/air ou huile/air.

Globalement , en tenant compte de la totalité des particules de surface modifiée présentes au sein de l'émulsion, on peut définir un taux 10 d'incorporation théorique des particules, défini par le rapport de la surface totale que sont théoriquement capables de recouvrir les particules solides présentes au sein de l'émulsion sur la surface totale théorique développée par les gouttes de l'émulsion. Pour ce calcul de la surface totale théorique développée par les 15 gouttes de l'émulsion, on suppose que l'émulsion est de répartition monodisperse, avec un diamètre de gouttes égal au diamètre moyen des gouttes présentes. Compte tenu de cette définition, ce taux théorique peut être supérieur à 100 %. De préférence, la concentration en particules de surface modifiée au sein de l'émulsion est telle que ce taux d'incorporation théorique est 20 compris entre 20 % et 300 % et avantageusement entre 50 et 200 %.

La présence de ces particules de surface modifiée aux interfaces liquide/liquide permet une stabilisation effective de la composition émulsifiante sous forme d'émulsion. De façon générale, la stabilité obtenue est telle qu'une centrifugation supérieure ou égale à 4 000 tours par minute n'est pas 25 susceptible de destabiliser l'émulsion obtenue.

Par ailleurs, cette émulsion stabilisée est spécifiquement une composition stabilisante qui peut être mise en œuvre pour assurer la stabilisation d'émulsions de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Toutefois, compte tenu de la dilution introduite dans ce type d'opération, ces compositions

émulsifiantes sous forme d'émulsions sont, dans ce cas, généralement mises en œuvre en de forte proportions, généralement à raison de 10 % à 80 % en volume par rapport au volume total de l'émulsion à stabiliser, et avantageusement à raison de 10 % à 50 % en volume.

5 De ce fait, lorsque cela est possible, on préfère mettre en œuvre les agents tensioactifs à caractère solide de l'invention sous la forme d'une formulation concentrée ayant de préférence une teneur en solide supérieure à 5 % en masse, avantageusement supérieure à 8 % en masse, et préférentiellement supérieure à 10 % en masse.

10 Cette formulation concentrée peut par exemple être formée par un culot d'ultracentrifugation obtenu par exemple par ultracentrifugation, ou bien encore par concentration par évaporation lente, d'une composition émulsifiante sous forme d'émulsion telle que définie précédemment.

15 Toutefois, il est à souligner que ce type de formulation ne peut pas être envisagé avec tous les types de particules de surface modifiée de l'invention. En effet, au sein de ce type de formulation concentrée, les particules solides sont suffisamment rapprochées pour qu'on puisse observer des phénomènes d'agglomération interparticulaires.

20 De ce fait, les particules de surface modifiée mises en œuvre dans ce type de formulations concentrées sont, de façon préférentielle, à base de particules solides d'oxyde de cérium, d'oxyde de titane et/ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium, possédant de préférence des charges surfaciques élevées, pour lesquelles ces phénomènes de réagglomération sont minimisés. Cependant, les formulations émulsifiantes concentrées de l'invention ne sauraient se limiter à 25 ces composés particuliers.

Outre ces particules de surface modifiée, les compositions émulsifiantes de l'invention sous forme de formulations concentrées contiennent généralement de l'eau et des composés liquides peu ou non miscibles à l'eau tels que des huiles végétales, des huiles de silicone ou des hydrocarbures. Le

rapport de la teneur en eau et en composés liquides hydrophobes dans ces compositions est variable en une large mesure.

Ainsi, dans le cas d'une formulation concentrée obtenue par ultracentrifugation d'une émulsion, ce rapport varie en fonction de la nature de l'émulsion mère. Généralement, le rapport volumique de la phase correspondant initialement à la phase dispersée sur la phase correspondant initialement à la phase continue de l'émulsion mère est compris entre 0,01 et 0,5. Avantageusement ce rapport volumique est compris entre 0,01 et 0,25, et de façon préférentielle entre 0,01 et 0,1.

Les formulations concentrées définies ci-dessus présentent des propriétés émulsifiantes importantes. Elles sont susceptibles de stabiliser des émulsions de type eau dans l'huile, ou huile dans l'eau, voire des émulsions multiples avec une bonne stabilité dans le temps. De façon générale, ce type de composition émulsifiante concentrée est mise en œuvre à raison de 10 à 200 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée de l'émulsion à stabiliser. Avantageusement, ces formulations sont mises en œuvre à raison de 10 à 100 % en masse et, de préférence à raison de 10 à 50 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée.

Les compositions émulsifiantes comprenant les particules de surface modifiée de l'invention peuvent également se présenter sous forme de dispersions à haute teneur en solide présentant, le cas échéant, une teneur en solide comprise entre 10 et 90 % en masse.

Ces dispersions concentrées sont généralement formées d'une dispersion de particules de surface modifiée selon l'invention dans une phase continue à caractère hydrophile ou hydrophobe, où ladite phase continue représente généralement au moins 50 % du volume de la dispersion.

Les émulsions stabilisées obtenues par mise en œuvre des compositions émulsifiantes de l'invention, qu'elles soient sous forme d'émulsions de formulations concentrées ou de dispersion à haute teneur en

solide, peuvent mettre en œuvre à titre de phase hydrophobe de nombreux composés, tels que des huiles végétales, des huiles minérales, des solvants aromatiques ou bien encore des cétones non hydrosolubles.

La nature des phases hydrophobe et hydrophile mises en œuvre au sein des émulsions stabilisées par mise en œuvre d'une composition émulsifiante selon l'invention n'est pas forcément subordonnée à la nature des phases hydrophile et hydrophobe présentes au sein de la composition émulsifiante. Ainsi, une composition émulsifiante comprenant une phase hydrophobe particulière pourra notamment être mise en œuvre pour assurer la stabilisation d'une émulsion comprenant un autre type d'huile, dans la mesure où cette huile est soluble à celle présente dans la composition émulsifiante.

Enfin, dans le cas de la mise en œuvre de certaines particules, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent se présenter sous la forme d'une poudre solide.

Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation de compositions émulsifiantes telles que définies précédemment.

Ce procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à former une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence d'un tensioactif moléculaire et de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxyhydroxyde métallique de dimensions nanométriques, de surface hydrophile, et avantageusement de charge superficielle non nulle.

Par ailleurs, cette étape de formation de l'émulsion doit spécifiquement être conduite de façon à mener à un ancrage des particules colloïdales associées aux tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion, tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif moléculaire vers la phase hydrophobe. Cet ancrage induit pour les

particules une zone orientée vers la phase hydrophobe et une zone orientée vers la zone hydrophile.

L'ancrage spécifique des particules aux interfaces ainsi réalisé peut être visualisé par exemple par cryo-microscopie à transmission sur des échantillons congelés, selon la méthode Dubochet, consistant à réaliser un film mince d'épaisseur comprise entre 50 et 100nm en plongeant un support percé dans l'émulsion, et à plonger le film ainsi obtenu dans l'éthane liquide ou l'azote liquide, ce qui préserve un état de dispersion des particules représentatif de celui présent dans l'émulsion initiale.

En fonction de la nature exacte des interactions existant entre les particules et les tensioactifs moléculaires mis en œuvre, deux cas de figures se présentent :

Cas 1 :

Les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont des liaisons complexantes fortes. Dans ce cas, les particules ancrées aux interfaces sont des agents tensioactifs à caractère solide au sens de l'invention et l'émulsion obtenue est une composition émulsifiante au sens de l'invention. En effet, la fixation des tensioactifs moléculaires par interaction complexante à la surface de la particule est préférentiellement orientée en direction de la phase hydrophobe, ce qui confère aux particules obtenues un caractère amphiphile effectif.

Cas 2 :

Les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont suffisamment faibles pour que ces agents tensioactifs associés aux particules puissent être éliminés facilement. Dans ce second cas, le procédé de l'invention comprend une deuxième étape de fixation des chaînes par liaison covalente sur la surface des particules ancrées ainsi orientées, et une troisième étape d'élimination des agents tensioactifs moléculaires initialement mis en œuvre, ce par quoi on obtient une composition émulsifiante selon l'invention.

Ainsi, selon un premier mode de mise en œuvre, le procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention comprend les étapes consistant à :

- 5 (a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;
- 10 (b) réaliser un mélange par addition de la phase hydrophobe à la dispersion aqueuse ou par addition de la dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ; et
- (c) soumettre le mélange obtenu à un émulsification.

La phase hydrophobe mise en œuvre dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé est constituée d'un liquide ou d'un mélange de liquides organiques au moins peu solubles à l'eau, et avantageusement insolubles à l'eau, et qui peuvent être de nature extrêmement variée.

Ainsi, il peut s'agir notamment d'un hydrocarbure aliphatique et/ou cycloaliphatique inerte, ou d'un mélange de tels composés, tel que par exemple une essence minérale ou une essence de pétrole pouvant contenir, le cas échéant, des composés aromatiques. On peut également citer à titre indicatif l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane et les naphtènes liquides à titre de composés particulièrement adaptés. Les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes conviennent également, ainsi que les coupes pétrolières du type ISOPAR ou SOLVESSO (marques déposées par la société EXXON), notamment SOLVESSO 100, qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl- et triméthyl-benzène, et le SOLVESSO 150 qui

renferme un mélange d'alcoyl benzènes en particulier de diméthyléthyl-benzène et de tétraméthyl-benzène.

On peut également mettre en œuvre des hydrocarbures chlorés tels que le chloro- ou dichloro-benzène, le chlorotoluène, aussi bien que des éthers aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle ou les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques telles que la méthylisobutylcétone, la dibutylcétone, ou encore l'oxyde de mésityle.

On peut aussi utiliser des cétones non miscibles à l'eau.

Les esters peuvent aussi être envisagés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés notamment ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools possédant de 1 à 8 atomes de carbone, et notamment les palmitates d'alcool secondaire tel que l'isopropanol. Les acides dont sont issus ces esters peuvent être des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques, et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de tallol, d'huile de coco, de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naphténique, l'acide hexoïque, l'acide toluène-sulfonique, l'acide toluène-phosphonique, l'acide lauryl-sulfonique, l'acide lauryl-phosphonique, l'acide palmityl-sulfonique, et l'acide palmityl-phosphonique. Les mélanges de ces différents composés, et notamment les huiles végétales sont des phases hydrophobes particulièrement adaptées.

Les huiles de silicones sont également des composés hydrophobes avantageusement mis en œuvre.

Néanmoins, il est à noter que la nature exacte de la phase hydrophobe mise en œuvre dans le procédé est à adapter en fonction de la

nature du tensioactif moléculaire utilisé. En effet, il est notamment à souligner que, dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé, l'affinité entre la phase hydrophobe et le tensioactif moléculaire mis en œuvre doit être suffisamment faible pour que l'on observe effectivement l'ancrage des particules aux interfaces de l'émulsion réalisée.

En d'autres termes, la phase hydrophobe et le tensioactif ionique moléculaire utilisés dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé sont généralement choisis de façon à ce que ledit tensioactif moléculaire ne mène pas, en l'absence de particules colloïdales, à une émulsion optimale, notamment en terme de stabilité, d'une phase hydrophile avec la phase hydrophobe mise en œuvre.

De façon générale, la phase hydrophobe et la chaîne hydrophobe du tensioactif ionique moléculaire mis en œuvre sont choisis de façon à ce que ladite phase hydrophobe présente une faible compatibilité avec la chaîne hydrophobe du tensioactif moléculaire utilisé. En ce qui concerne le choix de la phase hydrophobe et du tensioactif moléculaire, l'homme du métier pourra de ce fait utiliser le concept basé sur les paramètres de volume et de solubilité.

En effet, une phase hydrophobe peut être caractérisée par trois paramètres de solubilité  $\delta D$ ,  $\delta P$  et  $\delta H$ , définis à partir de l'énergie de cohésion correspondant aux forces d'attraction intermoléculaires.  $\delta D$ ,  $\delta P$  et  $\delta H$  représentent respectivement les paramètres correspondant à l'énergie de dispersion de London, l'énergie de polarité de Keesom et à un paramètre lié aux forces de liaison hydrogène. A ce sujet, on pourra notamment se reporter à l'article de J. Hideland, dans le Journal of the American Chemical Society, volume 38, page 1452, (1916) ou à l'ouvrage de J. Hideland et al., "The solubility of non electrolytes", 3<sup>ème</sup> édition, Reinhold, New York, (1949).

De façon générale, une chaîne hydrophobe sera d'autant moins soluble dans une phase hydrophobe que les paramètres de solubilité  $\delta D$ ,  $\delta P$  et  $\delta H$  de cette chaîne seront différents de ceux de la phase hydrophobe.

Ainsi, dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire comprenant une chaîne alkyle éthoxylée à titre de chaîne à caractère hydrophobe, la phase hydrophobe mise en œuvre est préférentiellement une huile végétale telle qu'une huile de soja, une huile de colza, une huile de coco, 5 ou une huile de lin.

Dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire comprenant une chaîne alkyle non éthoxylée à titre de chaîne hydrophobe, la phase hydrophobe est avantageusement une huile de silicone telle que par exemple une huile de silicone choisie parmi les huiles de silicone 10 commercialisées par Rhodia sous le nom de Rhodorsil.

La nature de l'agent tensioactif moléculaire mis en œuvre est quant à elle à adapter en fonction de la nature de l'émulsion (directe ou inverse) envisagée et de la nature (taille, composition...) des particules utilisées. Toutefois, dans le cas général, les agents tensioactifs moléculaires mis en œuvre possèdent généralement une masse moléculaire de 100 g/mol à 10 000 15 g/mol, et avantageusement de 100 g/mol et 5 000 g/mol. Ces agents tensioactifs moléculaires peuvent par exemple être des tensioactifs de type oligomères ou copolymères séquencés.

Par ailleurs, les tensioactifs moléculaires mis en œuvre possèdent 20 spécifiquement un groupement chimique capable de complexer les cations métalliques présents à la surface des particules utilisées.

En effet, le but du procédé selon ce premier mode de mise en œuvre est spécifiquement de formuler une composition émulsifiante comprenant des agents tensioactifs à caractère solide au sens de l'invention où la fixation des 25 chaînes hydrophobes à la surface d'une particule est assurée par complexation forte.

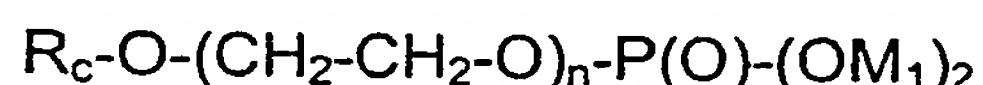
Ainsi, dans le cas général, de façon notamment à assurer une cohésion optimale entre la particule et le tensioactif moléculaire au sein de la composition émulsifiante obtenue, les tensioactifs moléculaires mis en œuvre

selon ce premier mode de mise en œuvre sont préférentiellement des tensioactifs moléculaires à tête polaire complexante pouvant par exemple être des tensioactifs à tête polaire acide carboxylique ou carboxylate, des tensioactifs à tête polaire acide phosphorique ou phosphate, des tensioactifs à tête polaire acide sulfosuccinique ou sulfosuccinate, ou encore des tensioactifs à tête polaire acide sulfonique ou sulfonate.

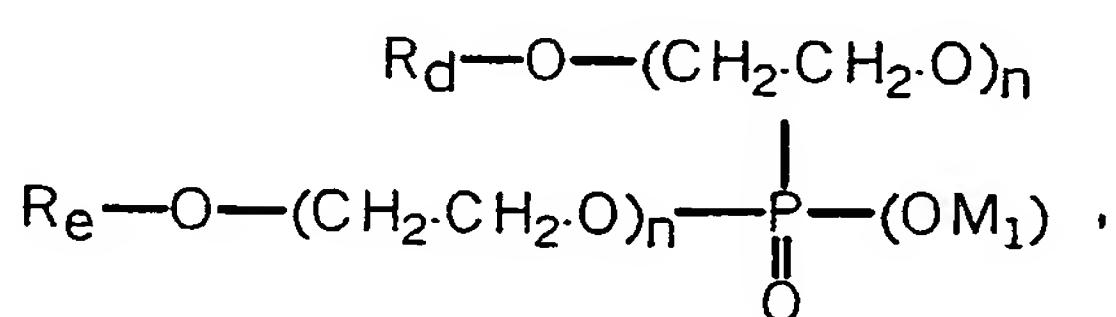
Avantageusement ces tensioactifs pourront être choisis parmi les alkylcarboxylates ou acides carboxyliques comportant de 6 à 18 atomes de carbone ou les alkylsphosphates comportant de 6 à 18 atomes de carbone.

Ces tensioactifs moléculaires peuvent également être choisis parmi les alkyl ethers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques de formule Ra-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-O-Rb, où Ra est un alkyl linéaire ou ramifié possédant de 4 à 20 atomes de carbone, n est un entier compris entre 1 et 12 et Rb est un groupement acide carboxylique tel que CH<sub>2</sub>-COOH, ou les mélanges de tels composés, tels que ceux commercialisés sous la marque AKIPO® par la société Kao Chemicals.

Le tensioactif moléculaire peut également être choisi parmi les alkyl ethers phosphates polyoxyéthylénés. Par "alkyl ethers phosphates polyoxyéthylénés", on entend les phosphates d'alcoyle polyoxyéthylénés de formule :



ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



Dans les formules ci-dessus, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub>, R<sub>e</sub> identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié possédant de 2 à 20 atomes de carbone ; un radical phényle ; un radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényl, avec notamment une chaîne alkyle possédant de 8 à 12 atomes de carbone ; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl ; n représente un nombre entier pouvant varier de 2 à 12 ; M<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium. Les radicaux R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> et R<sub>e</sub> peuvent être notamment des radicaux hexyle, octyle, décyle, dodécyle, oléyle, ou nonylphényle.

On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos® et Rhodafac® par Rhodia, et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) ethers phosphates Rhodafac® RA 600
- les poly-oxy-éthylène tri-decyl ether phosphate Rhodafac® RS 710 ou RS 410
- les poly-oxy-éthylène oleocétyl ether phosphate Rhodafac® PA 35
- les poly-oxy-éthylène nonylphenyl ether phosphate Rhodafac® PA 17
- les poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) ether phosphate Rhodafac® RE 610

Le tensioactif moléculaire peut également être choisi parmi les diakylsulfosuccinates c'est à dire les composés de formule R<sub>6</sub>-O-C(O)-CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)-C(O)-O-R<sub>7</sub> dans laquelle R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents représentent un radical alkyl de C<sub>4</sub> à C<sub>14</sub> par exemple et M<sub>2</sub> est un métal alcalin ou un hydrogène. Comme composés de ce type, on peut mentionner ceux commercialisés sous la marque Aerosol® par la société Cyanamid. On peut également utiliser des copolymères séquencés Polyacrylate-polystyrène, ou tout copolymère séquencé comprenant une partie hydrophile comportant des fonctions complexantes, de préférence carboxylates et/ou phosphates.

Dans le cadre particulier de l'utilisation de particules d'oxyde de cérium ou d'oxyde de titane, les agents tensioactifs moléculaires mis en œuvre sont avantageusement des tensioactifs dont la tête polaire est un groupement

complexant choisi parmi un groupement carboxylate ou un groupement phosphate.

En ce qui concerne l'utilisation spécifique de particules d'oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH, la tête polaire du tensioactif moléculaire mis en œuvre est de préférence un groupement phosphate.

Par ailleurs, et quelle que soit la nature de l'émulsion et du ou des tensioactif(s) moléculaire(s) mis en œuvre, la concentration totale en tensioactif ionique moléculaire au sein de la phase hydrophobe ou hydrophile est généralement telle que la quantité de tensioactif ionique moléculaire est mise en œuvre à raison de 0,2 à 20 % en masse par rapport au poids de la phase dispersée de l'émulsion obtenue, et de préférence à raison de 0,5 à 10 % en masse.

Avantageusement, les particules colloïdales sont mises en œuvre dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé sous la forme de dispersions colloïdales possèdant généralement des distributions granulométriques hétérodisperses ou monodisperses, et de préférence des distributions monodisperses caractérisées par un taux d'agglomération interparticulaire inférieur à 20 % en nombre, de préférence inférieur à 5 %, au sein de laquelle le diamètre hydrodynamique moyen des particules est avantageusement compris entre 2 et 100 nm et de préférence entre 3 et 20 nm. Au sein de ces dispersions, les particules, formées de préférence au moins partiellement d'un oxyde, d'un hydroxyde et/ou d'un oxy-hydroxyde d'un métal choisi parmi le cérium, le titane ou l'aluminium, peuvent présenter en surface des groupements chimiques variés, avantageusement des groupements -OH, des groupements acétate, nitrate, chlorure, acetyl-acétonate ou encore citrate.

Ces dispersions colloïdales peuvent être élaborées suivant divers procédés connus de l'homme du métier, tels que le craquage haute température, suivi d'une peptisation acide, la thermohydrolyse de solutions aqueuses, ou les précipitations aqueuses suivies de peptisation, décrites

notamment dans les demandes de brevets EP-A-208580, FR 99 16786, ou FR 99 14728.

En fonction des propriétés recherchées pour la composition émulsifiante obtenue *in fine*, on peut être amené à choisir une phase hydrophobe, un tensioactif moléculaire ou des particules colloïdales spécifiques. En fonction du choix d'un premier paramètre, par exemple la nature chimique de la particule colloïdale utilisée, il est des compétences de l'homme du métier d'adapter les autres paramètres, notamment la nature de la phase hydrophobe et des tensioactifs moléculaires utilisés, ainsi que les différentes concentrations et le rapport phase hydrophobe/phase hydrophile mis en œuvre.

Il est à souligner que ces différents paramètres sont à adapter au cas par cas. Toutefois, dans le cas général, la concentration de la dispersion colloïdale mise en œuvre est généralement telle qu'elle corresponde à un taux de couverture théorique des gouttes dans l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c), défini par le rapport de la surface que sont théoriquement capables de recouvrir les particules colloïdales mises en œuvre sur la surface totale développée par les gouttes de l'émulsion, compris entre 100 et 600 %, de préférence situé entre 100 et 400 %, et avantageusement entre 100 et 300 %. En d'autres termes, on met donc généralement en œuvre selon ce premier procédé un excès de particules de dimensions nanométriques.

De ce fait, la concentration en particules colloïdales dans les dispersions colloïdales mises en œuvre est généralement comprise entre  $10^{20}$  et  $4.10^{21}$  particules par litre et de préférence entre  $2.10^{20}$  et  $10^{21}$  particules par litre.

Le rapport du volume de la phase dispersée sur le volume total de l'émulsion mise en œuvre selon ce premier procédé est quant à lui généralement compris entre 5 et 40 %, de préférence entre 10 et 30 %, et de façon particulièrement avantageuse entre 15 et 25 %.

L'étape (c) menant à la formation de l'émulsion à partir des phases hydrophobe et aqueuse est généralement conduite par dispersion ou microfluidisation à température ambiante, notamment par mise en œuvre d'un disperseur rapide de type Ultraturax®. Dans ce cas, l'émulsion est généralement obtenue en soumettant le mélange résultant de l'étape (b) à une dispersion sous cisaillement, généralement réalisée pendant une durée de 15 secondes à 1 heure, et de préférence pendant une durée de 30 secondes à 2 minutes, avec une vitesse d'agitation avantageusement comprise entre 5 000 et 20 000 tours par minutes.

Cette étape (c) d'émulsification conduit à une émulsion dite "brute", où, compte tenu de la mise en œuvre préférentielle d'un excès de particules colloïdales, une portion éventuellement importante des particules colloïdales peut ne pas être située aux interfaces de type eau/huile de l'émulsion.

De ce fait, on peut soumettre l'émulsion brute obtenue à l'issue de l'étape (c) à une étape ultérieure (d) de centrifugation. Le cas échéant, cette centrifugation est conduite à une vitesse avantageusement comprise entre 1 000 et 5 000 tours par minutes et pendant une durée allant de 2 minutes à 30 minutes.

Généralement, cette centrifugation conduit à l'obtention de 3 phases : la phase supérieure du type de la phase continue de l'émulsion brute de l'étape (c), la phase inférieure constituant le culot de centrifugation et comprenant généralement les particules colloïdales mises en œuvre de façon excédentaire, et une phase intermédiaire constituée par une émulsion stabilisée de qualité améliorée. C'est cette émulsion stabilisée constituant la phase intermédiaire qui est, le cas échéant, récupérée à l'issu de l'étape (d).

Que cette étape de centrifugation soit conduite ou non, on peut ensuite soumettre l'émulsion obtenue à une étape (e) de traitement thermique visant à renforcer les interactions entre particules et tensioactifs moléculaires. De préférence, cette étape de traitement thermique est conduite en portant

l'émulsion obtenue à l'issu des étapes précédentes à une température comprise entre 40°C et 100°C, et de préférence entre 50°C et 90°C, pendant une durée allant de 30 minutes à 24 heures, et avantageusement comprise entre 2 heures et 5 heures. Lors de cette étape de traitement thermique, l'émulsion peut être portée à ladite température, soit directement, soit par une montée progressive en température allant, le cas échéant, de 4°C par minute à 0,2°C par minute.

L'émulsion obtenue à l'issu de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e) peut être utilisée à titre de composition émulsifiante selon l'invention. Selon une variante de ce premier mode de préparation, cette émulsion peut également être soumise dans certains cas à une étape (f) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation. De préférence, l'ultracentrifugation de l'étape (f) est conduite à raison de 5 000 à 30 000 tours par minute, avantageusement à raison de 3 000 à 25 000 tours par minute, pendant une durée allant généralement de 1 à 8 heures, et de préférence pendant une durée allant de 2 à 6 heures.

Le culot d'ultracentrifugation obtenu est alors généralement caractérisé par une teneur en solide supérieure à 5 % en masse, et de préférence supérieure à 8 % en masse. Les teneurs en eau et en huile varient quant à elles en fonction de la nature de l'émulsion soumise à l'ultracentrifugation. De façon générale, le rapport de volume de la phase correspondant à la phase dispersée de l'émulsion d'origine sur le volume de la phase correspondant à la phase continue de l'émulsion d'origine varie entre 0,01 et 0,5, avantageusement entre 0,01 et 0,25 et de préférence entre 0,01 et 0,1.

Toutefois, il est important de noter que, comme cela a déjà été souligné, cette étape d'ultracentrifugation peut mener, dans le cadre de l'utilisation de certaines particules colloïdales, à des phénomènes

d'agglomérations interparticulaire susceptibles de nuire aux propriétés émulsifiantes du culot d'ultracentrifugation obtenu.

De ce fait, les particules colloïdales mises en œuvre dans cette variante du procédé sont de préférence, mais de façon non limitative, des particules d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde de cérium, de titane ou d'aluminium.

Les formulations concentrées obtenues à l'issue de l'étape (f) d'ultracentrifugation peuvent en outre être soumises à une étape (g) comprenant les étapes consistant à :

(g<sub>1</sub>) additionner un solvant à la formulation concentrée, la masse du solvant ajouté étant comprise entre 0,1 et 10 fois la masse de la formulation concentrée mise en œuvre ; et

(g<sub>2</sub>) filtrer le mélange obtenu,  
ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

Avantageusement, cette étape (g) est réalisée plusieurs fois avec des solvants successifs de polarités croissantes, ce par quoi on obtient *in fine* une dispersion concentrée de particules de surface modifiée de type agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophile.

De façon avantageuse, on peut utiliser lors de ces traitements successifs d'abord des solvants de polarité faible comme l'heptane ou l'hexane, puis des solvants de polarité plus importante comme le chloroforme et enfin des solvants à polarité encore plus importante comme des mélanges eau-méthanol.

De la même façon, l'étape (g) peut être conduite plusieurs fois avec des solvants successifs d'hydrophobicités croissantes, ce par quoi on obtient une dispersion concentrée de particules de surface modifiée de type agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophobe.

Au cours de ces différentes étapes successives, l'obtention d'une phase enrichie en solide peut être réalisée, dans les étapes de type (g<sub>2</sub>), par filtration, ou encore par tout autre moyen de séparation solide/liquide connu de l'homme du métier.

5 En général, la teneur en phase continue dans la dispersion concentrée obtenue est au minimum de 50 % en volume. La teneur en solide est quant à elle généralement comprise entre 10 et 90 % en masse.

De façon alternative, dans certains cas particuliers, l'émulsion obtenue à l'issu de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e) peut 10 également être soumise à une étape (f') de séchage à basse température, c'est à dire inférieure à 150°C, ce par quoi on obtient la composition émulsifiante sous la forme d'un solide. Cette étape f' est généralement conduite à une température comprise entre 20 et 120 °C, et elle comporte avantageusement 15 une étape de dilution préalable de l'émulsion obtenue à l'issu de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e), par ajout de phase aqueuse et/ou de phase hydrophobe.

Dans ce cadre, on préfère généralement mettre en œuvre à titre de 20 phase hydrophobe dans le procédé de l'invention une huile possédant un faible point d'ébullition, avantageusement inférieur à 180°C, de préférence inférieur à 150° et encore plus préférentiellement inférieur à 120°C. Par ailleurs, les particules de dimensions nanométriques mises en œuvre pour former des compositions sous forme de solide redispersable, sont généralement des particules possédant en soi un caractère redispersable, telles que les particules à base d'oxyde de cérium ou de titane du type de celles décrites dans les 25 demandes de brevet FR 99 01939 ou FR 99 16786.

Les différentes variantes préférentielles exposées ci-dessus en ce qui concerne le premier mode de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention ne sauraient en aucun cas limiter ce premier mode de mise en œuvre à ces variantes particulières.

Ainsi, sous réserve d'adapter la nature de la phase hydrophobe et du tensioactif moléculaire utilisés, la plupart des particules colloïdales d'oxyde, hydroxyde ou oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques peuvent être mises en œuvre dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé.

5 De façon plus générale, en fonction de la nature exacte des particules colloïdales de dimensions nanométriques mises en œuvre et/ou du tensioactif ionique moléculaire ou de la phase hydrophobe mise en œuvre, il des compétences de l'homme du métier d'adapter les étapes (a), (b) et (c). La seule condition à respecter est de former une émulsion en présence desdites particules et dudit tensioactif moléculaire tout en favorisant les interactions entre particules et tensioactifs moléculaires et en évitant le transfert des particules complexées par les agents tensioactifs moléculaires vers la phase hydrophobe.

10

15 Selon un second mode de mise en œuvre, le procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

(α) former une émulsion intégrant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

20 (β) fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces de type eau/huile des chaînes organiques à caractère au moins majoritairement hydrophobe par mise en œuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; et

25

(γ) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires présents à l'issu de l'étape (β).

L'émulsion de l'étape ( $\alpha$ ) de ce second mode de mise en œuvre du procédé peut être une émulsion de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Lorsque cette émulsion est de type huile dans l'eau, la phase aqueuse est avantageusement constituée d'un mélange eau-éthanol comprenant de préférence de 20 à 50 % d'éthanol en volume, ce rapport étant exprimé sur la base des volumes d'eau et d'alcool mesurés avant le mélange.

Quelle que soit la nature exacte de l'émulsion, le volume de la phase dispersée représente généralement de 5 à 50 %, et de préférence de 10 à 40 %, par rapport au volume total de l'émulsion.

La phase hydrophobe de l'émulsion de l'étape ( $\alpha$ ) peut quant à elle être constituée de façon générale d'un ou de plusieurs liquides organiques pas ou peu solubles à l'eau, tels que ceux mis en œuvre selon le premier procédé.

Cependant, de façon préférentielle, cette phase hydrophobe est constituée au moins partiellement d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques possédant de préférence de 8 à 18 atomes de carbone. Ainsi, la phase hydrophobe peut avantageusement être une coupe pétrolière du type des coupes pétrolières ISOPAR commercialisées par Exxon (coupes pétrolières aliphatiques en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>).

Quelle que soit la nature de ses constituants, l'émulsion de l'étape ( $\alpha$ ) est avant tout caractérisée par la présence d'agents tensioactifs moléculaires. Ces agents tensioactifs moléculaires jouent le rôle d'agents émulsifiants transitoires et sont généralement mis en œuvre à raison de 0,5 à 10 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée.

Par ailleurs, notamment de façon à assurer un rôle émulsifiant optimal, ces agents tensioactifs moléculaires jouant le rôle d'agents émulsifiants transitoires sont préférentiellement utilisés sous la forme de l'association d'au moins un tensioactif moléculaire de type non ionique et d'au moins un tensioactif moléculaire de type ionique. Par ailleurs, il est également à noter que

ces tensioactifs moléculaires doivent être choisi de façon à pouvoir être éliminés relativement aisément lors de l'étape ( $\gamma$ ) ultérieure.

De ce fait, le ou les tensioactif(s) moléculaire(s) non ionique(s) mis en œuvre sont, le cas échéant, préférentiellement des alcools éthoxylés 5 comprenant de 2 à 10 groupements éthoxyde et de 8 à 18 atomes de carbone au niveau de leur chaîne alkyle, tels que ceux commercialisés sous les noms de marque Brij 30, Brij 35, Brij 52, Brij 56, Brij 58, Brij 72, Brij 76, ou Brij 78, par la société Fluka, ou encore les tensioactifs commercialisés par Sigma sous le nom de marque de Tergitol, les tensioactifs non ionique à tête Sorbitane, ou 10 encore les tensioactifs commercialisés sous la marque Span par la société Fluka.

Le ou les tensioactif(s) ionique(s) moléculaire(s) utilisés dépendent quant à eux au moins partiellement de la nature des particules mises en œuvre.

Ainsi, dans le cas de particules de charge surfacique négative, les 15 tensioactifs ioniques moléculaires mis en œuvre sont préférentiellement des mono-, di- ou tri-alkylamines sous leur forme protonée.

Dans le cas de particules de charge surfacique positive, les tensioactifs ioniques moléculaires sont généralement des tensioactifs à tête polaire carboxylate, avantageusement des carboxylates alkyléthoxylés 20 comprenant de 2 à 10 groupements éthoxyles et de 8 à 18 atomes de carbone au niveau de leur chaîne alkyle.

Le rapport molaire (tensioactifs ioniques)/(tensioactifs ioniques et non ioniques) est dans ce cas généralement compris entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 30 %.

25 De façon préférentielle mais non limitative, les particules colloïdales de dimensions nanométriques mises en œuvre selon le second mode de mise en œuvre du procédé de l'invention sont des particules colloïdales comprenant, au moins en surface, un oxyde de silicium, un oxyhydroxyde d'aluminium ou un

oxyde de titane. Ainsi, on pourra notamment utiliser les particules colloïdales commercialisées sous le nom de marque Ludox<sup>®</sup> par la société Dupont de Nemours.

Quelle que soit leur nature chimique, ces particules sont de préférence utilisées sous forme d'une dispersion colloïdale en milieu aqueux ou hydro-alcoolique au sein de laquelle le diamètre hydrodynamique moyen des particules est généralement compris entre 2 et 50 nm, et de préférence entre 3 et 40 nm. La concentration en particules colloïdales au sein de cette dispersion est avantageusement comprise entre  $10^{21}$  et  $4.10^{21}$  particules par litre, et de préférence entre  $10^{21}$  et  $4.10^{21}$  particules par litre.

Par ailleurs, ces dispersions colloïdales aqueuses présentent de préférence soit un pH nettement acide, généralement inférieur à 3, et avantageusement inférieur à 2, soit un pH nettement basique, généralement supérieur à 8, et de préférence supérieur à 8,5.

Le but de l'étape (α) est spécifiquement d'obtenir une émulsion où des particules de dimensions nanométriques de charge surfacique non nulle sont ancrées aux interfaces de type eau/huile. Cet agencement des particules induit schématiquement pour chacune des particules ainsi localisée aux interfaces une zone orientée vers la phase hydrophobe et une zone orientée vers la phase hydrophile.

La fixation de chaînes à caractère au moins majoritairement hydrophobes sur la surface par mise en œuvre dans l'étape (β) d'un réactif soluble dans la phase continue conduit à une fixation privilégiée au niveau de la zone orientée vers la phase continue.

Avantageusement, la fixation de chaînes à caractère majoritairement hydrophobe par liaison covalente réalisée au cours de l'étape (β) s'effectue par condensation d'un silanol sur la surface de la particule. Dans ce cas, le réactif

mis en œuvre est un silane, qui, par hydrolyse au contact de la phase aqueuse, forme le silanol correspondant.

De ce fait, dans le cas de l'utilisation d'un silane, la phase hydrophile mise en œuvre dans l'émulsion de l'étape ( $\alpha$ ) est avantageusement une phase aqueuse ou hydro alcoolique de pH inférieur à 3 ou supérieur à 8, de façon à assurer une hydrolyse acide ou basique du silane mis en œuvre.

La réaction de condensation du silanol à la surface de la particule est réalisée par addition progressive d'un silane dans l'émulsion, sous agitation, à une température allant de 15°C à 95°C, et de préférence de 25°C à 80°C, et de préférence sous la forme d'une solution dans un solvant hydrophobe, avantageusement en solution dans un solvant du type de la phase hydrophobe mise en œuvre dans l'émulsion.

De façon préférentielle, le silane mis en œuvre est un composé de formule R-Si(OR')<sub>3</sub>, où OR' désigne un groupement choisi parmi les groupements methoxy ou éthoxy, et R désigne une chaîne alkyle ethoxylée R<sup>4</sup>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>, où R<sup>4</sup> représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comprenant de 8 à 30 atomes de carbones, et n représente un entier allant de 1 à 10.

Quelle que soit la nature du réactif soluble dans la phase continue mis en œuvre dans l'étape ( $\beta$ ), la quantité dudit réactif mis en œuvre dépend du taux de couverture de la particule recherché *in fine*.

Par ailleurs, il est également à noter que cette quantité est à adapter en fonction de la nature physico-chimique (taille, surface, composition) des particules colloïdales mises en œuvre et de la nature du réactif.

Ainsi, dans le cas de l'utilisation spécifique d'un silane, la quantité utilisée, exprimée par rapport à la surface totale des particules mises en œuvre dans l'étape ( $\beta$ ) est généralement comprise entre 0,1 et 10 molécules de silane par nm<sup>2</sup>. Cette quantité est généralement additionnée progressivement,

avantageusement à débit constant et pendant une durée allant de 5 minutes à 6 heures et de préférence entre 15 minutes et 2 heures.

5 L'addition est généralement suivie d'un mûrissement, avantageusement pendant une durée allant de 2 à 16 heures, et de préférence à une température allant de 15°C à 25°C.

L'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (β) contient des tensioactifs moléculaires et d'éventuels réactifs excédentaires qu'il est nécessaire d'éliminer au moins partiellement de façon à obtenir une composition émulsifiante selon l'invention.

10 Pour ce faire, l'étape (γ) d'élimination des tensioactifs moléculaires jouant le rôle d'agents émulsifiants transitoires comporte généralement au moins une première étape de centrifugation, généralement conduite à raison de 500 à 5 000 tours par minutes pendant une durée allant de 3 à 60 minutes. Le cas échéant, la centrifugation réalisée conduit généralement à l'obtention d'une  
15 phase à forte teneur en solide.

Avantageusement, on réalise plusieurs centrifugations successives. Dans ce cas, la phase à forte teneur en solide obtenu à l'issue de chaque étape de centrifugation est généralement lavée par redispersion dans un mélange de type eau/huile, comprenant avantageusement la même phase hydrophobe que celle mise en œuvre dans l'émulsion de l'étape (α). De préférence, le pH de la phase aqueuse du mélange de lavage de type eau/huile mis en œuvre est modifié de façon à obtenir la forme neutre du tensioactif ionique moléculaire à éliminer. Ainsi, dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire anionique, la phase aqueuse sera avantageusement acidifiée, par exemple par ajout d'un acide fort tel que HCl ou HNO<sub>3</sub>. Dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire cationique, on ajoutera avantageusement une base telle que l'ammoniaque à la phase aqueuse. Le choix de la base ou de l'acide mis(e) en œuvre dans ce cas est naturellement à adapter en fonction de la  
20  
25

nature des particules solides spécifiquement mises en œuvre, notamment de façon à éviter leur dégradation.

Cependant, il est à noter que la dernière étape de lavage est généralement dans un mélange de type eau/huile de pH neutre.

5 Ainsi, les étapes (α), (β) et (γ) de ce second mode de mise en œuvre du procédé mènent généralement à la formation de compositions émulsifiantes sous forme d'émulsions plus concentrées que celles obtenues à l'issue des étapes (c), (d) et/ou (e) du premier procédé.

10 De ce fait, l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (α) peut être utilisée à titre de composition émulsifiante selon l'invention.

15 Cependant, cette émulsion peut également être soumise dans certains cas à une étape ultérieure (δ) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation. De préférence, l'ultracentrifugation de l'étape (δ) est alors conduite à raison de 5 000 à 25 000 tours par minute, avantageusement à raison de 3 000 à 20 000 tours par minute, pendant une durée allant généralement de 1 à 8 heures, et de préférence pendant une durée allant de 2 à 5 heures.

20 Le culot d'ultracentrifugation obtenu est alors généralement caractérisé par une teneur en solide supérieure à 5 % en masse. Les teneurs en eau et en huile varient quant à elles en fonction de la nature de l'émulsion issue de l'étape (α). De façon générale, le rapport de volume de la phase correspondant à la phase dispersée de l'émulsion d'origine sur le volume de la phase correspondant à la phase continue de l'émulsion d'origine varie entre 25 0,01 et 0,5.

Les formulations concentrées obtenues à l'issue de l'étape (δ) d'ultracentrifugation peuvent avantageusement être soumises à une étape (ε) comprenant les étapes consistant à :

(ε<sub>1</sub>) additionner un solvant à la formulation concentrée, la masse du solvant ajouté étant comprise entre 0,1 et 10 fois la masse de la formulation concentrée mise en œuvre ; et

5 (ε<sub>2</sub>) filtrer le mélange obtenu, ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

Avantageusement, cette étape (ε) est réalisée plusieurs fois avec des solvants successifs de polarité croissante, ce par quoi on obtient une dispersion concentrée de particules de surface modifiée de type agents tensioactifs à caractère solide, dans une phase essentiellement hydrophile.

10 L'étape (ε) peut également être conduite plusieurs fois avec des solvants successifs d'hydrophobicité croissante, ce par quoi on obtient une dispersion concentrée de particules de surface modifiée de type agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophobe.

15 En général, la teneur en phase continue dans les dispersions concentrées obtenue est supérieure à 50 % en volume. La teneur en solide est quant à elle généralement comprise entre 10 et 80 % en masse.

20 Du fait de leur caractère émulsifiant et de la présence de particules solides au sein de leur composition, et quel que soit leur mode d'obtention et la nature exacte de leurs constituants, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être mises en œuvre dans de nombreux domaines d'applications.

Ainsi, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent notamment être utilisées pour la formulation de compositions détergentes notamment adaptées au nettoyage de surfaces dures, où l'association du caractère émulsifiant et de la présence de particules solides induit à la fois une abrasion mécanique et une émulsification des taches à caractère hydrophobe.

Par ailleurs, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent présenter des propriétés physico-chimiques intéressantes du fait de la présence des particules solides.

De ce fait, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent notamment être mises en œuvre pour la fabrication de films et de matériaux, notamment de films d'emballages, présentant des propriétés anti-UV ou anti-corrosion, par exemple par mise en œuvre des particules à base d'oxyde de cérium. La mise en œuvre des particules solides à caractère amphiphile de l'invention peut permet également la fabrication de films à haute résistance mécanique, ou encore de films opacifiants, par exemple en utilisant des particules à base d'oxyde de titane.

Dans ce type de matériaux, la particule solide à caractère amphiphile provenant de la composition émulsifiante joue à la fois un rôle lié à ses propriétés physico-chimiques intrinsèques et un rôle d'agent tensioactif lié à son caractère amphiphile. Par rapport aux tensioactifs moléculaires classiquement mis en œuvre dans la constitution de tels matériaux, les particules de surface modifiée de type agents tensioactifs de l'invention présente par ailleurs l'intérêt, de par leur caractère solide, de ne pas conduire aux phénomènes de migration en surface généralement observés.

Les figures 1 et 2 annexées sont des photographies obtenues en soumettant des compositions émulsifiantes selon l'invention sous forme d'émulsions à une analyse par cryomicroscopie électronique en transmission.

La figure 1 est une photographie obtenue par cryomicroscopie d'une émulsion caractérisée par les éléments suivants :

- phase dispersée : eau
- phase continue : huile de silicone MIRASIL DM 50 (RHODIA)

- particules solides à caractère amphiphile : particules d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> de surface modifiée par la présence de caprylates.

La figure 2 est également une photographie obtenue par cryomicroscopie d'une émulsion, caractérisée quant à elle par les éléments suivants :

- phase dispersée : eau
- phase continue : huile de colza (Prolabo)
- particules solides à caractère amphiphile : particules d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>, de surface modifiée par la présence d'Akipo RO2O V6 (KaO Chemicals GmbH).

10

15

Les exemples illustratifs exposés ci-après concernent la préparation des compositions émulsifiantes comprenant des particules solides à caractère amphiphile selon l'invention.

**Exemple 1 : Préparation d'une composition émulsifiante concentrée comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

20

(a) A 40 ml d'une huile de silicone de référence MIRASIL DM 50 (Rhodia), on a additionné à température ambiante et sous agitation, 0,4 g d'acide caprylique (Prolabo) .

25

(b) Une dispersion colloïdale aqueuse D de particules d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> parfaitement individualisées, de diamètre moyen de 5 nm, a été obtenue par redispersion dans l'eau d'hydrate de cérium, synthétisé, comme décrit dans la demande de brevet EP 208 580 par thermo-hydrolyse à 100°C d'une solution de nitrate cérique partiellement neutralisée. Plus précisément, 583,5 g d'hydrate de cérium à 58,95 % CeO<sub>2</sub> ont été redispersés dans de l'eau

déminéralisée, le volume étant ajusté à 2000 ml. Après mise sous agitation à température ambiante, on a obtenu une dispersion colloïdale de concentration égale à 1,0 M en CeO<sub>2</sub>. On a incorporé 10 g de la dispersion colloïdale de particules de CeO<sub>2</sub> ainsi obtenue à la phase huile de silicone préparée dans 5 l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

10 (d) L'émulsion brute obtenue à l'issu de l'étape (c) a été centrifugée à 4400 tours par minute pendant 10 minutes. Trois phases ont alors été recueillies :

-Une phase supérieure limpide huileuse et incolore représentant 35% en masse ;

-Une émulsion centrale représentant 48% en masse ;

15 - Un culot pâteux représentant 17% en masse.

On a récupéré l'émulsion centrale.

Sur une aliquote de l'émulsion centrale obtenue, on a réalisé un examen par cryo-microscopie électronique en transmission. Sur les clichés réalisés, dont la figure 1 annexée constitue l'exemple le plus caractéristique, on observe des gouttes sphériques présentant un contraste plus élevé en périphérie, ce qui confirme l'ancre des particules modifiées aux interfaces eau/huile de silicone au sein de l'émulsion. La répartition en taille des gouttes est polydisperse, avec des tailles de gouttes variant de 0,5 microns à environ 6 microns.

25 (f) une autre aliquote de cette émulsion de la phase centrale a été soumise à une ultracentrifugation, à raison de 4 g par tube d'ultracentrifugation. Après ultracentrifugation à 20 000 tours par minute pendant 3 heures, on a recueilli en moyenne 1,12 g de culot humide par tube.

Le culot humide ainsi obtenu constitue une composition émulsifiante concentrée comprenant des agents tensioactifs à base de particules solides d'oxyde de cérium de surface modifiée. Les propriétés émulsifiantes de ce culot ont été mise en évidence dans le test suivant.

5

A 1,35 g du culot humide obtenu, on a additionné 3,8 g (soit 4 cm<sup>3</sup>) d'huile de silicone Mirasil DM 50. On a agité manuellement jusqu'à obtenir une dispersion visuellement homogène. On a ensuite additionné 1 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée. Le mélange obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur 10 rapide (Ultraturax) pendant 2 mn à 20 000 tours par minute.

On a alors obtenu une émulsion dont la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 1 micron.

(g) A une autre aliquote du culot d'ultracentrifugation obtenue à l'issue de l'étape (f), on a additionné un volume d'heptane représentant cinq fois 15 le volume de ladite aliquote. Le mélange obtenu a alors été mis sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes, puis filtré.

On a récupéré le gâteau de filtration enrichi en phase solide.

Le gâteau de filtration obtenu a été redispersé dans un volume de chloroforme égal au volume d'heptane de l'étape précédente.

20 Le mélange obtenu a été mis sous agitation pendant 30 minutes puis filtré.

On a récupéré le nouveau gâteau de filtration.

Le gâteau récupéré a été redispersé dans un volume d'un mélange eau/méthanol (50:50 en volume) égal au volume de chloroforme de l'étape 25 précédente.

Le mélange obtenu a été mis sous agitation pendant 30 minutes, puis filtré, ce par quoi on a obtenu une dispersion à forte teneur en solide.

Le produit obtenu a alors été séché à température ambiante.

Par spectroscopie infrarouge réalisée sur le produit solide obtenu, on a mis en évidence un pic à  $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ . Ce pic est attribué à la liaison forte carboxylate-céryum (IV) mise en œuvre au sens des particules solides à caractère amphiphile obtenues, ce qui correspond à une valeur d'énergie de liaison nettement supérieure à une liaison de type hydrostatique ou liaison hydrogène.

Par ailleurs, la teneur en carbone du produit solide obtenu est de 4 % en masse, par rapport à la masse totale du produit solide.

10

**Exemple 2 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de céryum à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

15 Une émulsion a été obtenue selon les étapes (a) à (d) de l'exemple 1. Après l'étape (d) de centrifugation à 4 400 tours par minute et récupération de l'émulsion centrale, on a soumis l'émulsion à une étape supplémentaire (e) de traitement thermique consistant à placer l'émulsion en enceinte fermée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

20

Suite à ce traitement thermique, on a obtenu une émulsion stable dont la taille des gouttes déterminée par microscopie optique, est de l'ordre de 1 micron.

**Exemple 3 : Préparation d'une composition émulsifiante concentrée comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

5                   (a) A 40 ml d'huile de colza (Prolabo), on a additionné à température ambiante, et sous agitation, 0,6 g d'un acide carboxylique d'oléyl éther commercialisé par KAO Chemicals GmbH sous le nom d'Akipo RO20 VG (mélange de composés de formule générale A-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>COOH, où A représente une chaîne alkyle possédant de 16 à 18 atomes de carbone).

10                  (b) On a incorporé 10 g de la dispersion colloïdale D de particules de CeO<sub>2</sub> de l'exemple 1 à la phase huile de colza préparée dans l'étape (a).

                     (c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

15                  (d) L'émulsion brute obtenue a alors été centrifugée à 4400 tours par minute pendant 10 minutes. Trois phases ont été recueillies :

                     -Une phase supérieure limpide huileuse et incolore représentant 12% en masse ;

                     -Une émulsion centrale représentant 73% en masse ;

20                  -Un culot pâteux représentant 15% en masse.

On a récupéré l'émulsion centrale.

Sur une aliquote de l'émulsion centrale obtenue, on a réalisé un examen par cryo-microscopie électronique en transmission. Sur les clichés obtenus, dont la figure 2 annexée est un exemple, on observe des gouttes sphériques présentant un fort contraste en périphérie confirmant l'ancre des particules modifiées aux interfaces eau/huile de colza. La répartition en taille des gouttes est polydisperse, avec des tailles de gouttes variant de 0,2 microns à 3 microns.

(f) une autre aliquote de cette émulsion de la phase centrale a été soumise à une ultracentrifugation, à raison de 3,5 g par tube d'ultracentrifugation. Après ultracentrifugation à 10 000 tours par minute pendant 3 heures, on a recueilli en moyenne 0,35 g de culot humide par tube.

5 Le culot humide ainsi obtenu constitue une composition émulsifiante concentrée comprenant des agents tensioactifs à base de particules solides d'oxyde de cérium de surface modifiée. Les propriétés émulsifiantes de ce culot ont été mise en évidence dans le test suivant.

10 A 0,35 g du culot humide obtenu, on a additionné 3,6 g (soit 4 cm<sup>3</sup>) d'huile de colza. On a effectué une dispersion, d'abord manuelle, puis par ultrasons. On a ensuite additionné 1 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée. Le mélange obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 mn à 20 000 tours par minute.

15 On a alors obtenu une émulsion dont la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 1 micron.

20 (f') Une dernière aliquote de l'émulsion centrale obtenue à l'issue de l'étape (d) a été soumise à une étape d'ultracentrifugation, à raison de 3,15 g par tube d'ultracentrifugation. Après ultracentrifugation à 20 000 tours par minute pendant 3 heures, on a recueilli en moyenne 0,87 g de culot humide par tube.

Après calcination à 900°C, on détermine une masse de CeO<sub>2</sub> dans les culots calcinés correspondant à 9,84 % de la masse du culot humide initial.

**Exemple 4 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

5        Une émulsion a été obtenue selon les étapes (a) à (d) de l'exemple 3  
Après l'étape (d) de centrifugation à 4 400 tours par minute et récupération de  
l'émulsion centrale, on a soumis l'émulsion obtenue à une étape  
supplémentaire (e) de traitement thermique consistant à placer l'émulsion en  
enceinte fermée à 80°C pendant 5 heures. Suite à ce traitement thermique, on  
10      a obtenu une émulsion stable dont la taille des gouttes, déterminée par  
microscopie optique, est de l'ordre de 1 micron.

La stabilité de l'émulsion obtenue est telle qu'une centrifugation à  
raison de 4 400 tours par minute ne nuit pas à sa stabilité.

15      **Exemple 5 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

(a) A 40 ml d'huile de colza (Prolabo), on a additionné, à température  
20      ambiante et sous agitation, 0,6 g de Rhodafac MB commercialisé par RHODIA.  
Ce tensioactif anionique est constitué d'un mélange de monoesters de formule  
 $R_1O-(OC_2H_4)_3-PO_3^-$  et de diesters de formule  $(R_2O-(OC_2H_4)_3)_2(PO_2^-)$ , où  $R_1$  et  
 $R_2$  représentent des chaînes alkyles possédant 13 atomes de carbone.

(b) On a incorporé 10 g de la dispersion colloïdale de particules D de  
25       $CeO_2$  de l'exemple 1 à la phase huile de colza préparée dans l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un  
disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par  
minute.

(d) L'émulsion brute obtenue à l'issue de l'étape (c) a été centrifugée à 4400 tours par minute pendant 10 minutes. Trois phases ont alors été recueillies :

- Une phase supérieure limpide huileuse et incolore;
- 5 -Une émulsion centrale;
- Un culot pâteux.

On a récupéré l'émulsion centrale.

La stabilité de cette émulsion est telle qu'aucune centrifugation à 4 400 tours par minutes ne nuit pas à sa stabilité.

10

**Exemple 6 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

15 (a) A 40 ml d'huile de colza (PROLABO), on a additionné, à température ambiante et sous agitation, 0,15 g d'Akipo RO 20 VG commercialisé par KAO Chemicals GmbH et défini dans l'exemple 3.

20 (b) On a ensuite incorporé 10 g de la dispersion colloïdale D de particules de CeO<sub>2</sub> de l'exemple 1 à la phase huile de colza préparée dans l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

25 On a obtenu à l'issu de l'étape (c) une émulsion qui présente une taille de gouttes de l'ordre de 1 micron, alors que la mise en œuvre de l'Akipo RO 20 VG utilisé seul à titre d'agent tensioactif n'est pas à même d'assurer une

émulsification d'un mélange de type eau/huile de colza ayant une taille de goutte aussi réduite.

5                   **Exemple 7 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

(a) A 40 ml d'huile de colza (PROLABO), on a additionné, à température ambiante et sous agitation, 0,6 g d'Akipo RO 20 VG.

10                  (b) On a ensuite incorporé 10 cm<sup>3</sup> d'une dispersion colloïdale de particules de CeO<sub>2</sub> obtenue par dilution de 3,49 g de la dispersion colloïdale D de particules de CeO<sub>2</sub> de l'exemple 1 par ajout d'eau jusqu'à atteindre un volume de 10 cm<sup>3</sup>.

15                  (c) Le mélange ainsi obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à 20 000 tours/ minute.

On a alors obtenu une émulsion dont la taille des gouttes, déterminée par microscope optique, est de l'ordre de 1 micron.

20                  **Exemple 8 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de titane à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

25                  Une dispersion colloïdale d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> a été obtenue par thermo-hydrolyse d'une solution de TiOCl<sub>2</sub> en présences de germes de TiO<sub>2</sub> et d'anions citrates avec un rapport molaire citrate/ TiO<sub>2</sub> au sein de la dispersion de 3% dans les conditions suivantes :

On a ajouté successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mole/kg :

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 % ;
- 4,73 g d'acide citrique ;
- 547,1 g d'eau déminéralisée ;
- 73,84 g d'une suspension contenant 1,06 % en masse de germes d'anatase (1,3 % TiO<sub>2</sub>).

5

Le mélange obtenu a été porté à ébullition et y a été maintenu pendant 3 heures. La solution a été laissée à décanter et on a soutiré le surnageant par siphonnage.

10

15

On a mis ce surnageant en dispersion dans de l'eau déminéralisée de façon à obtenir une dispersion possédant un extrait sec de 6 % en masse.

On a ainsi obtenu un sol parfaitement stable. Le diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes au sein de ce sol a été résumé égal à 22nm.

20

(α) On a additionné dans un bêcher 80 ml d'Isopar (Exxon), 20 ml de

la dispersion colloïdale de particules de TiO<sub>2</sub> précédemment préparée et 1,6 g Akipo RO 20 VG. Le mélange obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

25

(β) A cette émulsion, mise sous agitation magnétique lente, on a ajouté, à débit constant pendant une durée de une heure, 8 g d'une solution contenant 0,6 g de dodécyl-tri-méthoxysilane, (commercialisé par Lancaster), dans de l'Isopar. Au bout d'une heure, on a arrêté l'agitation et on a laissé mûrir à température ambiante (25°C) pendant deux heures.

(γ) On a alors procédé à une centrifugation de l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape de mûrissement, à raison de 4500 tours par minute pendant 15 minutes. On a recueilli la phase riche en solide et on l'a redispersé dans 100 ml d'un mélange (HCl 0,5 M : Isopar) (50:50 en volume). On a réitéré deux fois

cette opération. Lors de ces opérations, la phase enrichie en solide après centrifugation a été recueillie sous forme d'une galette à l'interface eau-Isopar.

On a redispersé la phase enrichie en solide obtenue à l'issu de ces différents lavages dans un mélange (Eau:Isopar) (50:50) en volume, et on a 5 centrifugé 15 mn à raison de 4500 tours par minute.

On a alors recueilli 60 ml (soit 50 g) d'une émulsion constituant une phase intermédiaire entre une phase aqueuse inférieure et une phase Isopar supérieure.

Cette émulsion récupérée par centrifugation est diluable par de l'eau.

10 On a ultracentrifugé une aliquote de cette émulsion à 12 000 tours par minute pendant 2 heures.

On a alors recueilli :

- une phase supérieure liquide Isopar ;
- une phase inférieure liquide aqueuse ;
- 15 - à l'interface eau-huile une phase enrichie en solide.

Après minéralisation du solide obtenue par soumission à des micro ondes en présence d'un mélange HF/HNO<sub>3</sub>, un dosage par spectrométrie d'émission plasma indique un rapport massique Si/ Ti de l'ordre de 2%.

La concentration résiduelle en AKIPO RO20 dans l'émulsion 20 récupérée a par ailleurs été déterminée par analyse infrarouge d'une solution issue de l'extraction solide/liquide au chloroforme. La quantité recueillie indique une teneur résiduelle très faible de l'ordre de 10<sup>-4</sup> moles/litre au sein de l'émulsion, ce qui confirme une élimination efficace de l'agent tensioactif introduit, lors des lavages successifs en milieu acide de l'étape (γ).

Revendications

5           1. Agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface de laquelle sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, les liaisons entre lesdites chaînes et la surface de ladite particule étant reparties de façon non homogène sur ladite surface, de telle sorte que la particule de surface ainsi modifiée possède un caractère amphiphile effectif.

10           2. Agent tensioactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la particule mise en œuvre est une particule isotrope ou sphérique possédant un diamètre moyen compris entre 3 et 40 nm.

15           3. Agent tensioactif selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite particule est à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde d'au moins un métal choisi parmi le cérium, l'aluminium, le titane ou le silicium.

20           4. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite particule présente, en surface, des groupements chimiques chargés.

25           5. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les chaînes organiques à caractère hydrophobe liées à la surface de la particule de dimensions nanométriques sont des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ou des chaînes polyoxyéthylène-monoalkyléthers dont la chaîne alkyle comprend de 8 à 30 atomes de carbone et dont la partie polyoxyéthylène comprend de 1 à 10 groupement éthoxyles -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-.

6. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la surface modifiée de ladite particule est telle qu'elle peut être divisée par un plan de section droite en deux surfaces  $S_1$  et  $S_2$  telles que :

5 (i) Chacune des surfaces  $S_1$  et  $S_2$  représente au moins 20 % de la surface totale de la particule ; et

(ii) La densité surfacique de chaînes organiques liées à  $S_2$  est supérieure à au moins 5 fois la densité surfacique de chaînes à caractère hydrophobe liées à  $S_1$ .

10 7. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la liaison entre lesdites chaînes organiques et la surface de la particule est assurée par la présence, à l'une des extrémités de chacune desdites chaînes, d'un groupement ionique induisant une liaison complexante avec un cation métallique présent à la surface de la particule.

15 8. Agent tensioactif selon la revendication 7, caractérisé en ce la particule est une particule chargée de façon positive et en ce que ledit groupement ionique induisant la liaison complexante est un groupement anionique.

20 9. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les liaisons entre les chaînes organiques et la surface de la particule sont des liaisons covalentes.

25 10. Agent tensioactif selon la revendication 9, caractérisé en ce la particule est formée au moins partiellement d'oxyde de silicium d'oxyhydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, ce ou ces oxyde(s) ou oxyhydroxyde(s) étant au moins présent(s) en surface.

11. Composition émulsifiante comprenant au moins un agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. composition émulsifiante comprenant des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, ladite composition possédant spécifiquement un caractère émulsifiant tel qu'elle permet de réaliser une émulsion stabilisée, de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau, caractérisée par une teneur en phase dispersée supérieure ou égale à 20% dans laquelle la taille moyenne des gouttes formant la phase dispersée est inférieure ou égale à 5 microns.

13. Composition émulsifiante selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'elle possède un caractère émulsifiant tel qu'elle permet de réaliser une émulsion stabilisée, de type eau dans l'huile, caractérisée par une teneur en phase aqueuse supérieure ou égale à 40%, et dans laquelle la taille moyenne des gouttes est au plus de 5 microns.

14. Composition émulsifiante selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile, lesdites particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées les chaînes organiques à caractère hydrophobe étant au moins partiellement localisées aux interfaces de type eau/huile de ladite émulsion.

15. Composition émulsifiante selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une formulation concentrée ayant une teneur en solide supérieure à 5 % en masse.

16. Composition émulsifiante selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle est formée par un culot d'ultracentrifugation issu de l'ultracentrifugation d'une composition émulsifiante selon la revendication 14.

17. Composition émulsifiante selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une dispersion desdites particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées les chaînes organiques à caractère hydrophobe dans une

phase continue hydrophile ou hydrophobe, ladite dispersion possédant une teneur en solide comprise entre 10 et 90 % en masse.

5           18. Composition émulsifiante selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une poudre solide.

19. Composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend des agents tensioactifs répondant à la définition de l'une quelconque des revendications 1 à 10.

10           20. Procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à former une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence d'un tensioactif moléculaire et de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de surface hydrophile, cette étape étant conduite de façon à mener à un ancrage des particules colloïdales associées aux tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif moléculaire vers la phase hydrophobe, et dans lequel, si les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont suffisamment faibles pour que les agents tensioactifs moléculaires associés aux particules puissent être éliminés facilement, alors le procédé comprend une deuxième étape de fixation des chaînes par liaison covalente sur la surface des particules ancrées ainsi orientées, et une troisième étape d'élimination des agents tensioactifs moléculaires initialement mis en œuvre.

15

20

25

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre ont une charge superficielle non nulle.

22. Procédé selon la revendication 20 ou la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;      (b) Réaliser un mélange par addition de cette phase hydrophobe à une dispersion aqueuse, ou par addition de ladite dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ; et

(c) Soumettre le mélange obtenu à un émulsification.

10            23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le tensioactif ionique moléculaire mis en œuvre comprend, à titre de chaîne à caractère hydrophobe, une chaîne alkyle éthoxylée et en ce que la phase hydrophobe mise en œuvre est une huile végétale.

15            24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le tensioactif ionique moléculaire mis en œuvre comprend, à titre de chaîne hydrophobe, une chaîne alkyle non éthoxylée et en ce que la phase hydrophobe est une huile de silicone.

20            25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre dans l'étape (b) sont des particules d'oxyde de cérium, d'oxyde de titane ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium.

25            26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que l'étape (c) d'émulsification est suivie d'une étape (d) de centrifugation conduite à raison de 1 000 à 5 000 tours par minute pendant une durée allant de 2 minutes à 30 minutes.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c) et de l'éventuelle étape (d) est soumise à une étape (e) de traitement thermique,

conduite en portant l'émulsion à une température comprise entre 40°C et 100°C pendant une durée allant de 30 minutes à 24 heures.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e) est soumise à une étape (f) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la formulation concentrée issue de l'étape (f) est soumise à une étape (g) comprenant les étapes consistant à :

(g<sub>1</sub>) additionner un solvant à la formulation concentrée, la masse du solvant ajouté étant comprise entre 0,1 et 10 fois la masse de la formulation concentrée mise en œuvre; et

(g<sub>2</sub>) filtrer le mélange obtenu,

ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

30. Procédé de préparation selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(α) former une émulsion comprenant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

(β) fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces de type eau/huile des chaînes organiques à caractère hydrophobe par mise en œuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; et

(γ) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires et les réactifs présents à l'issu de l'étape (β).

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre dans l'étape (α) sont des particules colloïdales comprenant, au moins en surface, un oxyde de silicium, un oxyhydroxyde d'aluminium ou un oxyde de titane.

5 32. Procédé selon la revendication 30 ou la revendication 31, caractérisé en ce que la fixation de chaînes à caractère hydrophobe réalisée au cours de l'étape (β) s'effectue par condensation d'un silanol sur la surface de la particule.

10 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que l'étape (γ) comporte une ou plusieurs étape(s) de centrifugation conduite(s) à raison de 500 à 5 000 tours par minute pendant une durée allant de 3 à 60 minutes.

15 34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, caractérisé en ce que la composition émulsifiante obtenue à l'issue de l'étape (γ) est soumise à une étape (δ) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation.

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que la formulation issue de l'étape (δ) est en outre soumise à au moins une étape (ε) consistant à :

20 (ε<sub>1</sub>) additionner un solvant à la formulation concentrée, la masse du solvant ajouté étant comprise entre 0,1 et 10 fois la masse de la formulation concentrée mise en œuvre ; et

(ε<sub>2</sub>) filtrer le mélange obtenu, ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

25 36. Composition émulsifiante susceptible d'être obtenue selon un procédé répondant à la définition de l'une quelconque des revendications 20 à 35.

37. Composition émulsifiante comprenant des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxyhydroxyde métallique de surface modifiée par la présence de chaînes organiques à caractère hydrophobe liés à la surface, susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant une étape consistant à former une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence d'un tensioactif moléculaire et desdites particules de dimensions nanométriques, cette étape étant conduite de façon à mener à un ancrage des particules associées aux tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif moléculaire vers la phase hydrophobe, procédé dans lequel, si les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont suffisamment faibles pour que les agents tensioactifs moléculaires associés aux particules puissent être éliminés facilement, alors le procédé comprend une deuxième étape de fixation des chaînes par liaison covalente sur la surface des particules ancrées ainsi orientées, et une troisième étape d'élimination des agents tensioactifs moléculaires initialement mis en œuvre.

38. Composition émulsifiante comprenant des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxyhydroxyde métallique de surface modifiée par la présence de tensioactifs moléculaires associés par liaison complexante à la surface, susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant les étapes consistant à :

(a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;

(b) réaliser un mélange par addition de cette phase hydrophobe à une dispersion aqueuse, ou par addition de ladite dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ; et

(c) soumettre le mélange obtenu à un émulsification, de façon à obtenir une émulsion où les particules de dimensions nanométriques associées au tensioactif moléculaire sont ancrées aux interfaces de type eau/huile.

5 39. Composition émulsifiante comprenant des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxyhydroxyde métallique de surface modifiée par la présence de chaînes organiques à caractère hydrophobe liées par liaison covalente à la surface susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant les étapes consistant à :

10 (α) former une émulsion comprenant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

15 (β) fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces de type eau/huile des chaînes organiques à caractère hydrophobe par mise en œuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; et

20 (γ) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires et les réactifs présents à l'issu de l'étape (β).

40. Utilisation d'une composition émulsifiante selon la revendication 13 pour stabiliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau, caractérisée en ce que ladite composition émulsifiante est mise en œuvre à raison de 10 à 80 % en masse par rapport à la masse totale de 25 l'émulsion à stabiliser.

41. Utilisation d'une composition émulsifiante sous forme d'une formulation concentrée selon la revendication 15 ou la revendication 16 pour stabiliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau ou une émulsion multiple, caractérisée en ce que ladite formulation concentrée est

mise en œuvre à raison de 10 à 200 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée de l'émulsion à stabiliser.

42. Utilisation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 11 à 19 ou 36 à 39, pour la formulation de 5 compositions détergentes.

43. Utilisation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 11 à 19 ou 36 à 39, pour la fabrication d'un film ou d'un matériau présentant des propriétés anti-UV, des propriétés anticorrosion ou des propriétés opacifiantes.

1/2



00EUD16-6 X10  
006286 120.0KV 3 X10K 50μm

FIG. 1

2/2



FIG.2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01399

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 987 005 A (BEIERSDORF AG) 22 March 2000 (2000-03-22)  page 5, line 49 - line 53 ---	1-3, 7, 11, 12, 15, 17-19
X	WO 98 42301 A (BEIERSDORF AG ; MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 October 1998 (1998-10-01) the whole document ---	12-15, 17, 18
X	WO 98 42300 A (BEIERSDORF AG ; MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 October 1998 (1998-10-01) the whole document ---	12, 14, 15, 17, 18
A	WO 94 15580 A (PROCTER & GAMBLE) 21 July 1994 (1994-07-21) the whole document ---	1, 12  -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2001

Date of mailing of the international search report

21/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. ~~ional~~ Application No

PCT/FR 01/01399

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 273 756 A (ALUMINUM COMPANY) 6 July 1988 (1988-07-06) claims 1-19 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. lional Application No

PCT/FR 01/01399

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0987005	A	22-03-2000	DE EP JP	19842732 A1 0987005 A2 2000095636 A	23-03-2000 22-03-2000 04-04-2000
WO 9842301	A	01-10-1998	WO WO EP EP	9842300 A1 9842301 A1 0969802 A1 0969803 A1	01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000
WO 9842300	A	01-10-1998	WO WO EP EP	9842300 A1 9842301 A1 0969802 A1 0969803 A1	01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000
WO 9415580	A	21-07-1994	AT AU AU AU CA CN DE DE DK EP ES GR HK JP TR WO	157246 T 698747 B2 5213798 A 5993894 A 2153324 A1 1118987 A ,B 69405212 D1 69405212 T3 678015 T3 0678015 A1 2106508 T3 3024527 T3 1002826 A1 8505624 T 27424 A 9415580 A1	15-09-1997 05-11-1998 19-03-1998 15-08-1994 21-07-1994 20-03-1996 02-10-1997 23-05-2001 29-09-1997 25-10-1995 01-11-1997 28-11-1997 18-09-1998 18-06-1996 21-04-1995 21-07-1994
EP 273756	A	06-07-1988	US US US CA DE DE EP CA US US US US US CA JP US US US US	4871711 A 4788176 A 4786628 A 1312593 A1 3785566 A1 3785566 T2 0273756 A2 1307515 A1 4983566 A 5124289 A 4994429 A 5037795 A 1301143 A1 63248437 A 4904634 A 4957890 A 4962073 A 4929589 A	03-10-1989 29-11-1988 22-11-1988 12-01-1993 27-05-1993 18-11-1993 06-07-1988 15-09-1992 08-01-1991 23-06-1992 19-02-1991 06-08-1991 19-05-1992 14-10-1988 27-02-1990 18-09-1990 09-10-1990 29-05-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/01399

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 BO1F17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 BO1F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 987 005 A (BEIERSDORF AG) 22 mars 2000 (2000-03-22)  page 5, ligne 49 - ligne 53 ---	1-3, 7, 11, 12, 15, 17-19
X	WO 98 42301 A (BEIERSDORF AG ; MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 octobre 1998 (1998-10-01) 1e document en entier ---	12-15, 17, 18
X	WO 98 42300 A (BEIERSDORF AG ; MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 octobre 1998 (1998-10-01) 1e document en entier ---	12, 14, 15, 17, 18
A	WO 94 15580 A (PROCTER & GAMBLE) 21 juillet 1994 (1994-07-21) 1e document en entier ---	1, 12  -/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De La Morinerie, B

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Den Je Internationale No

PCT/FR 01/01399

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 273 756 A (ALUMINUM COMPANY) 6 juillet 1988 (1988-07-06) revendications 1-19 -----	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dél. Je Internationale No

PCT/FR 01/01399

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0987005	A 22-03-2000	DE 19842732 A1 EP 0987005 A2 JP 2000095636 A	23-03-2000 22-03-2000 04-04-2000
WO 9842301	A 01-10-1998	WO 9842300 A1 WO 9842301 A1 EP 0969802 A1 EP 0969803 A1	01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000
WO 9842300	A 01-10-1998	WO 9842300 A1 WO 9842301 A1 EP 0969802 A1 EP 0969803 A1	01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000
WO 9415580	A 21-07-1994	AT 157246 T AU 698747 B2 AU 5213798 A AU 5993894 A CA 2153324 A1 CN 1118987 A ,B DE 69405212 D1 DE 69405212 T3 DK 678015 T3 EP 0678015 A1 ES 2106508 T3 GR 3024527 T3 HK 1002826 A1 JP 8505624 T TR 27424 A WO 9415580 A1	15-09-1997 05-11-1998 19-03-1998 15-08-1994 21-07-1994 20-03-1996 02-10-1997 23-05-2001 29-09-1997 25-10-1995 01-11-1997 28-11-1997 18-09-1998 18-06-1996 21-04-1995 21-07-1994
EP 273756	A 06-07-1988	US 4871711 A US 4788176 A US 4786628 A CA 1312593 A1 DE 3785566 A1 DE 3785566 T2 EP 0273756 A2 CA 1307515 A1 US 4983566 A US 5124289 A US 4994429 A US 5037795 A CA 1301143 A1 JP 63248437 A US 4904634 A US 4957890 A US 4962073 A US 4929589 A	03-10-1989 29-11-1988 22-11-1988 12-01-1993 27-05-1993 18-11-1993 06-07-1988 15-09-1992 08-01-1991 23-06-1992 19-02-1991 06-08-1991 19-05-1992 14-10-1988 27-02-1990 18-09-1990 09-10-1990 29-05-1990

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**